

Title	炭化水素反応の動力學（其の二）
Author(s)	水渡, 英二
Citation	物理化學の進歩 (1943), 17(4): 103-116
Issue Date	1943-07-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/46353">http://hdl.handle.net/2433/46353</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 紹介

### 炭化水素反応の動力學 (其の二)\*

水 渡 英 二\*\*

#### I パラヒン分解

##### C プロパン

1. 熱 分 解
2. 遊離基とプロパン分解
3. 原子反応並びに光化学反応

##### D ブ タ ン

##### 1. 熱 分 解

##### 2. 遊離基とブタン分解

##### 3. 原子反応並びに光化学反応

##### E 高級パラヒン

##### F 各パラヒン分解の比較

#### C. プ ロ パ ン

##### 1. 熱 分 解

プロパン分解に関する初期の研究は Pease<sup>140)</sup>, Frey 及 Smith<sup>59)</sup> 等<sup>17, 147, 182)</sup> により行はれたが、反応の均一性と一次反応である事が報告されてゐる。主なる反応は



にて、少量のエタン及びブタンも生成される。

最初の動力學的研究は Marek 及 Mc Cluer<sup>149)</sup> により流動法を用ひて行はれたが、その生成物は上掲の式に示される結果と略一致した。逆反応の補正を加へ反應速度式として次のものを得た。

$$\log_{10} k = 13.44 - \frac{62,100}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

この研究の主なる誤差の原因は反應容器の溫度變化にある。尙、一般の流動法に於ける如く反應速度に對する壓力の影響は餘り研究されなかつた。

其後 Paul 及 Marek<sup>150)</sup> は同様流動法によつてより詳細な研究を行つた。彼等は少量の變化の測定をなし副反應を最小限度に止めた。シリカ及び鋼の容器内で反應せしめた場合何れも窒素及び容器表面の反應速度に對する影響は認められなかつた。550°~610°C の間にて速度式として

$$\log_{10} k = 16.60 - \frac{74,850}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

が與へられた。反應速度は大體に於て Marek 及 Mc Cluer の實驗値と一致するが、速度式より解る如く溫度係數は大いに異なる。

Frey 及 Hepp<sup>58)</sup> の得た速度は Marek 等のものとよく一致する。彼等は生成物を低温分留

\* 其一、本誌、17, 72 (1943)。

\*\* 京都帝國大學理學部化學教室。

法により分析した。575°C, 739 mm, 接觸時間 74 sec の場合の結果は第五表の如くである。

第五表

生成物	モル %	生成物	モル %
N <sub>2</sub>	0.50	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.49
H <sub>2</sub>	4.10	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4.50
CO		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	81.75
CO <sub>2</sub>		ブタジエン	
CH <sub>4</sub>	4.63	高級炭化水素	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.03		

静止法による研究は Dinzes 及 Frost<sup>30, 31, 32)</sup> により行はれた。彼等は温度 619°~666°C, 壓力 1~78 mm の範囲にて壓力により反應を追跡した。既にエタンの分解の際に述べた如く、一次反應速度恒数は變移し、速度恒数は

$$k = \frac{1}{t} \left( \ln \frac{1}{1-x} - 0.921x \right)$$

で與へられる。水素、メタン及びエチレンの添加は反應速度に何らの影響も與へなかつた。新しく出来た反應生成物は次のプロパン分解を抑制するが、或る時間過ぎるとその抑制作用はなくなる。これは明らかに或る種の表面現象と思はれる。彼等はこれを連鎖過程により説明した。

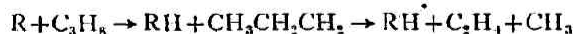
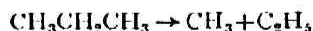
プロパン-プロピレン-水素混合物の分解が Travers<sup>32a)</sup> により行はれたが、その結果は複雑にて他の研究家の結果と一致しない。

最近 Steacie 及 Puddington<sup>33)</sup> は 551~602°C の範囲にてプロパン分解の動力學を研究し、一次反應の速度式として次式を得た。

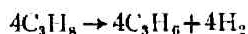
$$\log_{10} k = 13.46 - \frac{63,300}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

## 2. 遊離基とプロパン分解

Rice, Johnston 及 Evering<sup>161)</sup> はプロパン分解中に遊離基の検出をなし、又 Rice 及 Johnston<sup>162)</sup> は遊離基分解への活性化エネルギーとして 71.5 kg-cal を得た。Rice<sup>162, 163)</sup> の提出した機構は次の如くである。

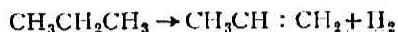


茲に R は水素原子又は遊離基を示す。この機構からして、第一級及び第二級水素原子の比活性度に適當な假定を入れ全反應式として

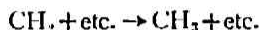


を得た。これは実験結果の生成物の比とよく一致する。

Belchetz 及 Rideal<sup>19)</sup> はメタンの場合と同様に低壓に於ける炭素フィラメント上のプロパン分解を研究し、初期過程として



を考へ、これが更に



となると結論した。然して初期過程の活性化エネルギーとして 94.2 kg-cal を得た。これは Rice 一派の値と非常に異なる。Belchetz 及 Rideal はメチレン基の副生成物としてメチル基が出来ると考へた。種々の事實は Rice の遊離基分解機構に都合がよい様に思はれるが、疑問の點も多い。Belchetz 及 Rideal 自身も指摘した如く彼の實驗にて炭素ヒラメントに議論の餘地がある。

Patat<sup>18)</sup> はエタンの場合と同様にプロパン分解に對する遊離基機構を確認する爲めに水素原子の検出にオルソーパラ水素變換を用ひた。その結果は Rice-Herzfeld 機構より期待出来る水素原子濃度に比べ甚だ少なかつた。遊離基機構により分解するプロパン分子と直接他の分子へ分解するプロパン分子との最大比は、遊離基が氣相にて再結合して連鎖が切れると假定すれば  $10^{-12}$  にて、反應容器上の再結合を假定すれば  $10^{-16}$  であると彼は結論した。従つて、Rice 機構は反應生成物に關してはよく説明されるが、低温に於ては事實に反する事となる。

F. O. Rice 及 Polly<sup>20)</sup> はプロパン分解に對する NO 又はプロピレンの影響を 400~500°C にて檢してゐる。

一方遊離基がプロパンの増感分解を起す事實が知られてゐる。Echols 及 Pease<sup>21)</sup> は 425°C にて酸化エチレンの分解にて生成した遊離基がプロパンを分解する事を示した。彼等は生成するオレフィンの量と酸化エチレン分解による一酸化炭素の量の比からして増感分解の連鎖數を決定した。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO=0.55 である。勿論、これは平均連鎖數にて、多數の短い連鎖よりも寧ろ比較的少數の長い連鎖の存在する可能性は多い。

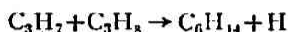
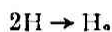
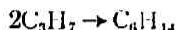
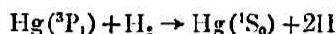
Sickman 及 O. K. Rice はアゾメタンの分解により生成されたメチル基がプロパン分解を起す事を見出した。

最近、Allen<sup>22)</sup> はアセトンの高溫光分解により生ずるメチル基によりプロパンが作用を受ける事を見出した。アセトン又はアセトン-プロパン混合物に 500~600°C にて光を照射し生成した瓦斯の CH<sub>4</sub>/CO の比を分析した。又生成物に不飽和炭化水素のない事からこの溫度以下ではプロピル及びイソ-プロピル基は安定である事、又生成物中のブタンとイソ-ブタンとの比からして第二級炭素原子から水素原子の除去される活性化エネルギーは第一級結合の場合に比べ 2060 cal 低いと結論した。

### 3. 原子反應並びに光化學反應

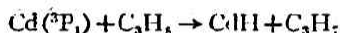
水銀光増感法により Taylor 及 Hill<sup>23, 24)</sup> は原子狀水素とプロパンとの反應はエタンの場合より速くブタンの場合よりは遅い事を見出した。最近、Steacie 及 Dewar<sup>25)</sup> はプロパンのみ又は水素の存在の下で 25~323°C にて水銀光増感反應を檢した。反應生成物として主として

水素、ヘキサシ (主として 2,3-di-Me-butane 及 2-Me-pentane) と少量の高級炭化水素を得た。水素の量子生成率は 25°C にて略 0.15 にて温度上昇と共に増加する。その機構として

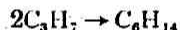
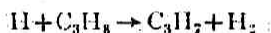


を提出した。

Steacie, Le Roy 及 Potvin<sup>(22)</sup> はプロパン及びプロパン-水素混合瓦斯のカドミウム光増感反応を 310°C にて行つた。生成物は主として水素及びヘキサシと少量のメタン、ブタン、ペンタン及びヘプタンであつた。プロパン分解の量子生成率は約 0.6 である。初期反応として C—H 結合の分裂、即ち



が起り、主なる二次反応は



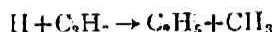
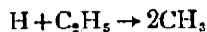
と考へた。液状の生成物は主として 2,3-di-Me-butane 又は 2-Me-pentane と思はれる。これは主として第二級水素原子が作用を受け、イソプロピル基が出来る事を示す。尚、C—C 結合の分裂は同一温度の水銀光増感反応の場合よりも多く起る事から、反応は CdH 分子を含む機構によると思はれる。

Wood-Bonhoeffer 法により生成された重水素原子とプロパンとの反応が Trenner, Morikawa 及 Taylor<sup>(23)</sup> に依り行はれた。反應生成物としては主としてメタンと少量のエタンを得た。分解量は甚だ少なく、室温にて 2.4%, 109°C にて 10% であつた。生成したメタン及びエタンは重水素化されてゐるが、プロパンは交換されてゐない。プロパンはエタンに比べ反應性少なく、以前 Bonhoeffer 及 Hardeck<sup>(24)</sup> が報告した如きプロパン存在に於ける水素原子の接觸的再結合は認められなかつた。この事柄は従來の研究、特に炭化水素の分子量増加と共に反應し易くなる事を示した Frankenberger 及 Zell<sup>(25)</sup> の水素原子によるペンタンの容易な分解に關する實驗に比べ興味がある。

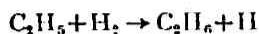
最近 Steacie 及 Parlee<sup>(26, 27)</sup> は 30°~250°C にて Wood-Bonhoeffer 法の水素原子又は重水素原子によるプロパン分解を検した。生成物として低温ではメタンのみ、高温にてメタンの他にエタン、エチレンの存在を認めた。尚、出来たメタン、エタンは強く重水素化されるが、プロパンは餘り交換が起らない。活性化エネルギーとして  $10 \pm 2$  kg-cal を與へた。初期反應として



を考へた。後續反應として低温では



が起り、高温でこの他に



が起ると考へた。

## D. ブ タ ン

### 1. 熱 分 解

他の炭化水素と同様、最初の動力學的研究は Pease<sup>(40)</sup> によりなされた。この研究は豫備的のものであるが、正ブタン及びイソブタン共均一次反應として分解する事が示された。Pease 及 Durgan<sup>(40)</sup> は流動法によりより詳細な研究をなした。その結果、主反應は

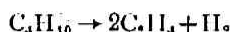


であると述べた。しかし反應の不均一的に進行する部分は1%以下にて、反應氣體を窒素で稀釋すれば少しく速度が増加した。一次反應速度恒数は反應進行と共に急激に減少する。これは生成物の水素化によるのであらうと彼等は考へた。反應速度に對する壓力の影響より見れば反應は主として一次式に従ふ事を示す。活性化熱として兩ブタンに對して約 65,000 cal が得られた。

第六表 575°C に於けるブタンの分解 (Frey 及 Hepp)

	Isobutane		n-Butane	
壓 力 mm	747	77	752	745
時 間 sec	39.6		25.2	24.3
分解の分率 %	17.4	6.7	11.3	10.5
$k, \text{sec}^{-1}$	0.0048		0.0042	0.0046
$\text{N}_2$ , mole per cent	0.35	0.95	0.0	0.2
$\text{H}_2$	6.98	3.65	0.84	0.87
CO	0.13	0.09	0.0	0.0
$\text{CO}_2$	0.43		0.0	0.0
$\text{CH}_4$	6.26	2.55	6.38	5.58
$\text{C}_2\text{H}_4$	0.33	0.0	3.14	2.84
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.35	0.13	2.25	2.30
$\text{C}_3\text{H}_6$	4.64	1.94	5.85	5.41
$\text{C}_3\text{H}_8$	1.47	0.24	0.29	0.39
Butadiene			0.14	
$(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$	8.61	3.85		
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	70.45	86.60	79.95	82.41

Hurd 及 Spence<sup>79)</sup> は生成物を決定する目的にて 600°C, 流動法にてこの反応を行つた。その結果正ブタンは反応 (2) 及び (3) にてイソブタンは反応 (1) 及び (2) にて分解し、後続反応が或る程度起ると結論した。Cambren<sup>80)</sup> は正ブタンには他の反応



が起り、これは特に高温にての反応である事を示した。Frey 及 Hepp<sup>81)</sup> も 575°C, 流動法で實驗し、低温分溜法により生成物をよく分析し第六表の如き結果を得た。

本反応は Marek 及 Neuhaus<sup>119, 120)</sup> によつても研究された。彼等は種々の分解度に就いて行ひ、零まで延長し初期過程を求めた。分析結果は第七表の如くである。

第七表 ブタン分解に於ける初期生成物 (Marek 及 Neuhaus)

生 成 物	n-Butane		Isobutane	
	At 600°C	At 650°C	At 600°C	At 650°C
CH <sub>4</sub>	48.5	48.0	35.0	36.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	48.5	48.0	34.0	36.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34.5	36.7	2.5	1.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	34.5	38.7		
H <sub>2</sub>	16.0	12.3	63.0	63.0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	16.0	12.3	63.0	63.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0	1.0(?)		

茲に解る如く正ブタンの場合  $\frac{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4}{\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6}$  の比は 600°C 及 650°C にて夫々 0.71 及 0.79 にて Rice 説より求めた値 0.75 及 0.79 とよく一致する。イソブタンに對しては  $\frac{\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6}{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2}$  の比は實驗では 0.55 及 0.57, Rice の値は 0.91 及 1.04 にて、この場合は餘り一致しない。

Paul 及 Marek<sup>120)</sup> は 550~610°C の間にて動力學的に研究し

$$\text{正ブタン: } \log_{10} k = 17.05 - \frac{73,900}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{イソブタン: } \log_{10} k = 14.89 - \frac{66,040}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

を得た。この兩異性體にて大きな差のある事が眞であれば興味ある事であるが、實驗誤差かも知れぬ。

正ブタンに就いて詳しい研究が Steacie 及 Puddington<sup>120a)</sup> に依つてなされた。彼等は靜止法により壓力變化と種々の時間に於ける分析により反應を検し、高い壓力にて

$$\log_{10} k = 12.54 - \frac{58,700}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

を得た。活性化エネルギーに關しては Frey 及 Hepp の値とよく一致するが、Paul 及 Marek の結果とは大いに異る。反應生成物に就ても Paul 及 Marek よりも Frey 及 Hepp の結果によく一致する。生成物は溫度及び壓力によつて少しく異なるが、初期生成物は CH<sub>4</sub> 35.5%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 35.5%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 15.0%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 14.0%, H<sub>2</sub> <1.0% であつた。

Witham<sup>82)</sup> も亦正ブタンのみ又は水蒸氣との混合氣體に就いて分解速度を測定した。一般

に分解速度は Marek 等の場合より遅い。一次反応速度恒数は反応進行と共に非常に減少する。

最近 Echols 及 Pease<sup>367)</sup> は KCl で覆つたパイレツクス容器内にて 480~535°C, 100~600 mm にて分解反応を検してゐる。反応は一次でなく, 10% 分解時で見れば 1.3 次, 初速度で見れば 5~6 次にて平均して 1.5 次となつた。且つ生成物により大いに抑制される。その活性化エネルギーとして 58 kg-cal 抑制反応に就ては 72 kg-cal を得た。而して前記反応に就いて

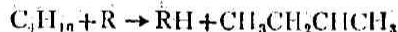
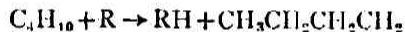
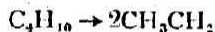
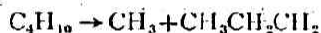
$$\text{反応 (2)} : \text{反応 (3)} : \text{反応 (1)} = 10 : 4 : 1$$

の比にて反応が起ると述べてゐる。

## 2. 遊離基とブタン分解

高温に於けるブタン分解中に遊離基の検出される事が, Rice, Johnston 及 Evering<sup>160)</sup> により見出され, その遊離基への分裂の活性化エネルギーとして正ブタンに對しては 65.4 kg-cal なる事が Rice 及 Johnston<sup>160)</sup> により示された。この反應に對する Rice 説は次の如くである<sup>160)</sup>。

正ブタンに對して

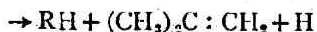
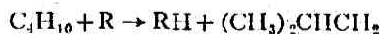
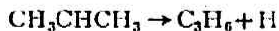
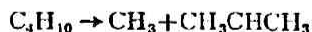


茲に R は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  である。第一及び第二級水素原子の除去に對する反應速度比に關し普通の假定を入れると全反應は



となり, エチレン, プロピレン, エタン及びメタンの量の比に就いて前述の如く實驗結果とよく一致する。

イソブタンに對して



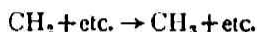
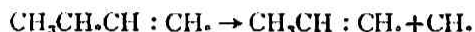
茲に R は  $\text{CH}_3$  又は H である。これから全反應は





となり、この場合前述の如く実験結果との一致は餘りよくない。

Belchetz 及 Rideal<sup>6)</sup> はエタン及びプロパンの場合の如く、初期分裂の活性化エネルギーに對して Rice 一派より甚だ高い値、即ち 93.2 kg-cal を得た。而してその機構として



を示した。

ブタン分解に於て如何なる程度に遊離基が作用するかは問題である。前述のエタン分解に關しての議論に於ては遊離基説には疑問をおかれた。然しながらブタンの場合には連鎖が遊離基により運ばれると云ふ多くの事實がある。例へば Heckert 及 Mack<sup>59)</sup> は正ブタンが酸化エチレン分解と共に分解する事を見出した。Frey<sup>57)</sup> は 525°C にて 1% のジメチル水銀がブタン分解にて 20 分子の連鎖を作る事の出来る事を見出した。Echols 及 Pease<sup>38)</sup> は正及びイソブタン分解に於て 425°C にて酸化エチレン分解の遊離基により連鎖の生じる事を見出した。その長さは 12 分子以上であると述べた。Sickman 及 Rice<sup>185)</sup> も亦アゾメタンの分解にて生ずるメチル基が正ブタン分解の連鎖を作る事を報じてゐる。最近 Smith 及 Taylor<sup>564)</sup> は 100~300°C にてジメチル水銀の光分解により生じたメチル基と正及びイソブタンとの反応を検してゐる。Rice 及 Polly<sup>250)</sup> は 400°C 以下では温度と共に連鎖数の増加する事及び少量の酸素添加連鎖数が 100 倍も増加する事を報じてゐる。かくの如くブタンの分解が遊離基連鎖分解である事は確實らしい。

最近、ブタン分解に對する酸化窒素及びプロピレンの抑制作用の實驗が多くなされてゐる。Echols 及 Pease<sup>38)</sup> は 500°C にて KCl で覆つた容器中のブタン分解(初壓 200 mm)が少量の NO により抑制される事を見た。(第八表)

第 八 表

P <sub>0</sub> (NO) mm	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 分解 の初速度	120分間の分間率 (%)	
		壓力變化より	分析より
0	1.0	26.5	31
20	0.05	7.1	13

一般に NO は連鎖切斷と考へられる事<sup>188a, 189, 190)</sup>から普通のブタン分解に連鎖を含む事を主張した。これは Steacie 及 Folkins<sup>194)</sup>の結果とも一致する。Rice 及 Polly<sup>250)</sup> は 400~500°C にて正ブタンに就いて NO 及びプロピレンの抑制作用を検してゐる。又 Echols 及 Pease<sup>38)</sup> も NO とプロピレンの抑制作用を検し前者が後者に比べ 20~30 倍強い事を見出し、二種類の抑制があると主張してゐる。最近 Steacie 及 Folkins<sup>242, 240)</sup> は 500~550°C でブタン分解に對する NO 抑制反應を詳しく研究した。ブタン濃度が増大すると共に抑制の減少する事から遊離基再結合がブタン分子を第三體とする三重衝突で起る事を暗示した。高い壓に於ける抑制

反応の活性化エネルギーとして 57,200 cal を得て、普通反応の 58,200 cal と等しい結果となつた。反応生成物も普通反応と抑制反応と同じである。結論として比較的短い連鎖の遊離基連鎖機構を主張してゐる。

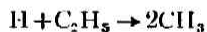
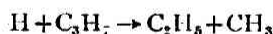
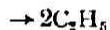
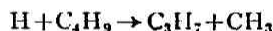
### 3. 原子反応並びに光化学反応

水銀光増感法を用ひて Taylor 及 Hill<sup>213, 219</sup> は實驗しブタンと水素原子との反応はプロパンよりも速い事を見した。Steacie 及 Phillips<sup>198</sup> も他の研究の途中に於てブタンの水銀光増感分解を行つた。生成物として水素とより高級の炭化水素を多量に得た。室温に於ける量子生成率は 0.55 である。

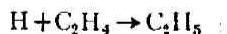
放電管法によつては Trenner, Morikawa 及 Taylor<sup>198</sup> は他の研究中に n-ブタンと重水素原子との反応に關し一つの實驗を行つた。110°C にて約 11% が分解し、メタン、エタン、プロパンを生ずる事を見た。メタンとエタンとは強く重水素交換を受けてゐるが、ブタンは少しも交換されてゐなかつた。最近 Steacie 及 Brown<sup>201</sup> は Wood-Bonhoeffer 法により生成した水素原子とブタンとの反応を 35°~250°C の範圍に詳細に研究してゐる。この反応の活性化エネルギーとして  $9 \pm 1.5$  kg-cal を得た。反応生成物としては低温にてはメタンのみを、高温ではメタンの他にエタンを見出した。然して反應機構として初期過程に



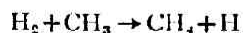
を考へ、低温に於ける後續反應として



の如く一列の原子クラッキング反應 "atomic cracking" reaction を主張した。高温に於ける後續反應として上式の外に遊離基の分解反應



及び遊離基と水素分子との反應



を考へてゐる。

興味ある事は原子状水素とエタン、プロパン及びブタンとの反應にて光増感法を用ひる場合と Wood-Bonhoeffer を用ひる場合に大きな差のある事は甚だ興味がある。即ち前者の場合では高級パラヒン (即ちエタンよりはブタン、プロパンよりはヘキサン、ブタンよりはより高

級パラヒン)が得られるに對し、後者の場合では單に低級パラヒン(低温ではメタンのみ)が得られる。この差は勿論水素濃度の差にもよるが全壓も關係する。光増感法では水素原子濃度が低く且つ壓力が高い爲め後續反應として遊離基と水素原子との反應よりも遊離基同志の再結合に都合がよい。一方放電管法による場合は低壓且つ水素原子濃度が高いから再結合にて高級炭化水素を作るに都合悪く、原子による分裂反應 (atomic cracking reaction) が主として起り低級炭化水素となる。

### E. 高級パラフィン

ペンタン ( $C_5$ ) 以上の高級パラフィンの反應に關しては動力學的に見るには餘りに複雑過ぎる、しかし低級のものに比べ興味ある二三の研究があるから、それを簡単に述べる。分解生成物に關しては省略しておく。

Pease 及 Morton<sup>(50)</sup> は正ヘプタンの分解を検した。この研究は完全とは云へないが、均一一次反應である事が解つた。反應速度は反應容器表面の影響を受けなかつた。その結果は

$$\log_{10} k = 9.85 - \frac{46,500}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

で表はされた。しかし次節で述べる如くこの活性化エネルギーは明らかに誤りと思はれる。

Frey 及 Hepp<sup>(51)</sup> は流動法を用ひて種々の高級炭化水素の分解を検した。そのデータは活性化エネルギーの正確な決定には適しないが、425°C の速度恒數として正ブタン  $1.9 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 、正ペンタン  $2.4 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 、イソペンタン  $3.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 、正ヘキササン  $1.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  を與へた。又第三級炭素原子を含む化合物が他より一番速く分解すると結論した。

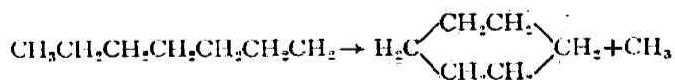
Dinzes 等<sup>(52, 53)</sup> は正ヘキササン及び正オクタンの分解の動力學を研究した。彼等はエタン、プロパン等に就いて論じたと同様の結果を得た。速度恒數としては

$$\text{正ヘキササン} \quad \log_{10} k = 14.58 - \frac{64,500}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{正オクタン} \quad \log_{10} k = 14.70 - \frac{64,900}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

となつた。彼等<sup>(53)</sup> は更にドデカン、2,2,4-三メチルペンタン及び2,5-ジメチルヘキササンの分解を検したが、反應は甚だ複雑である。

Bairstow 及 Hinshelwood<sup>(54)</sup> は正ヘキササンの水素による均一接觸分解を検したが、その結果は不正確である。Rice 及 Polly<sup>(55)</sup> はデヘプチル水銀の分解によりシクロヘキササンを得た。彼等は遊離基より脂肪屬環狀炭化水素の生成を論じてこの場合の過程を次の如く考へた。



Klemenc 及 Patat<sup>(57)</sup> は正ペンタンの水銀光増感反應を研究した。分解と重合が同時に起り、水素、メタン及び他の炭化水素が生成した。同様な結果は Frankenburger 及 Zell<sup>(58)</sup> により得られた。彼等は初期過程として C-H 結合及び C-C 結合の兩者の分裂を含むと結論した。Taylor 及 Bates<sup>(59)</sup> は正ヘキササンに關する水銀光増感分解を簡単に檢し、水素とメタンの生成を見た。

## F. 各パラフィン分解の比較

種々のパラフィンの熱分解の動力學的データを第九表に集めた。

第九表 パラフィン分解の動力學的データ

炭 化 水 素	$\log_{10} A$	E	$k_{425}$	$k_{575}$	測 定 者(文献)
		cal per mole	sec <sup>-1</sup>	sec <sup>-1</sup>	
CH <sub>4</sub> .....	12.00	79,385	$1.3 \times 10^{-13}$	$3.3 \times 10^{-9}$	Kassel (86)
	15.12	73,200	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-4}$	Marek and Mc Cluer (118)
	16.06	77,700	$5.1 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-4}$	Recalculated (139)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	14.1	69,800	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-4}$	Sachsse (174)
				$1.0 \times 10^{-4}$	Storch and Kassel (203a)
	14.02	69,700 (65,000)	$2.0 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-4}$	Steacie and Shane (247)
				$1.5 \times 10^{-3}$	Pease and Durgan (147)
				$1.5 \times 10^{-3}$	Frey and Hepp (58)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	13.44	62,100	$9.6 \times 10^{-7}$	$2.6 \times 10^{-3}$	Marek and Mc Cluer (118)
	16.60	74,850	$1.4 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-3}$	Paul and Marek (139)
	13.46	63,300 (65,000)	$5.6 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-3}$	Steacie and Puddington (240)
				$1.7 \times 10^{-3}$	Pease and Durgan (147)
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	13.53	61,400	$1.9 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-3}$	Frey and Hepp (58)
	17.05	73,900	$7.8 \times 10^{-7}$	$9.8 \times 10^{-3}$	Paul and Marek (139)
	12.54	58,700 (65,000)	$1.5 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-3}$	Steacie and Puddington (198a)
				$2.6 \times 10^{-3}$	Pease and Durgan (147)
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....				$4.8 \times 10^{-3}$	Frey and Hepp (58)
	14.89	66,040	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.1 \times 10^{-3}$	Paul and Marek (139)
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	13.4	61,200	$2.4 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-3}$	Frey and Hepp (58)
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	12.93	58,600	$3.7 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-3}$	Frey and Hepp (58)
	12.43	55,500	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-2}$	Frey and Hepp (58)
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> .....	14.58	64,500	$2.3 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-3}$	Dinzes et al. (33, 34)
2,3-Dimethyl-butane				$1.9-2.4 \times 10^{-2}$	Frey and Hepp (58)
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> .....	9.85	46,500	$1.9 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-3}$	Pease and Morton (148)
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> .....	14.70	64,900	$2.3 \times 10^{-6}$	$9.1 \times 10^{-3}$	Dinzes et al. (33, 34)

一般に速度式  $k = Ae^{-E/RT}$  に於ける器數項と非器數項とは相關連するものにて、この兩者間の誤差があれば規則性は見出されない。これを避ける爲めと、Frey 及 Hepp の結果と比較する爲めに他の研究者のデータに就ても、425°C と 575°C に於ける速度恒数を計算して出した。425°C はこれらの熱分解反應の普通の實驗溫度に比べ低いが、575°C はこの溫度範圍にある。表より解る如く 575°C での値はかなりよく一致するが、425°C の計算値はやゝ大きな差を示す。例へばプロパンにて Paul 及 Marek の結果は Frey 及 Hepp の結果とはよく一致し、Marek 及 Mc Cluer の結果とは 575°C にて約2倍以内である。しかるに 425°C では約7倍も異なる。勿論この原因として活性化エネルギーに於ける 13,000 cal の大きな差が A 項の1000 倍以上の差で打消されてゐる爲めに、實驗溫度と違さかるに従ひ その差が大になるに依る。従つて 600°C 附近の反應速度は正しいが、活性化エネルギーの値はメタン、エタンを除いてすべて疑はしいと結論せねばならぬ。

Frey 及 Hepp の研究が一番多くの種類の炭化水素に關して行はれてゐるもので、個々の結

果の相互の比較は正確と考へられるが、しかし不幸にしてその研究は單に二種の溫度に就いてのみ行はれてゐるので、これより得られた活性化エネルギーの値は正確とは云へない。しかしその結果を見るに、プロパンからオクタンまでの炭化水素の分解の活性化エネルギーはメタン及びエタンのそれよりは低いが、相互には餘り差のない事を示す。他の研究と比較するに、Paul 及 Marek のプロパン及び正ブタンに對する  $E$  の値は明らかに高過ぎ、Pease 及 Morton の正ヘブタンに對する  $E$  の値は低過ぎる。一般に一分子分解の  $A$  の値として  $10^{17}$  は大き過ぎ、 $10^9$  は小さ過ぎる事からして、この場合  $A$  項の誤差は  $E$  の誤差と相殺すると思はれる。

最近 Frey<sup>57)</sup> は種々の炭化水素 ( $C_1 \sim C_{17}$ ) に就いて速度の對數と  $1/T$  との關係を圖示した。この曲線の傾斜、即ち  $E$  の値は  $C_3$  から  $C_{17}$  まで略一致した事は面白い。しかし決定的な結論を述べるには到らない。

分解の速度恒數を見ればメタンが非常に安定である事が解る。エタンも亦プロパンに比べかなり安定であるが、それ以上高級の炭化水素は相互に餘り差がない。今 Marek 及 Mc Cluer のエタンに關する再計算値を單位として  $575^\circ\text{C}$  に於ける分解の比速度を求めれば、第十表の如くである。

第十表 パラフィンの  $575^\circ\text{C}$  に於ける分解の比速度

物 質	$k_{575}^*$	物 質	$k_{575}^*$
	$\text{sec}^{-1}$		$\text{sec}^{-1}$
$\text{CH}_4$ .....	$3.3 \times 10^{-5}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ .....	$57 \times 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_6$ .....	1.0 $\%$	$\text{iso-C}_5\text{H}_{12}$ .....	65 $\%$
$\text{C}_3\text{H}_8$ .....	17 $\%$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ .....	109 $\%$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .....	73 $\%$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ .....	71 $\%$
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ .....	60 $\%$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ .....	91 $\%$

\* 種々の測定者の平均値

Rice 一派により測定された遊離基への分裂の活性化エネルギーは第十一表に集めた。

第十一表 遊離基への分裂の活性化エネルギー (Rice 一派)

物 質	$E$	物 質	$E$
	$\text{kg-cal}$		$\text{kg-cal}$
$\text{CH}_3$ .....	100	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .....	65.4
$\text{C}_2\text{H}_5$ .....	79.5	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ .....	64.0
$\text{C}_3\text{H}_7$ .....	71.5	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ .....	63.2

炭化水素の分子量が増加するに従ひ活性化エネルギーが急激に減少する事は注目すべきである。ブタン以上の高級炭化水素に對しては遊離基への分裂反応の活性化エネルギーと普通の熱分解の全反応の活性化エネルギーとの間には餘り差がない事は明らかである。従つてエタン及びプロパンに關しては遊離基機構に反する事實はあるが、高級炭化水素は遊離基を含む過程により分解する事は考へられる。普通の熱分解の活性化エネルギーは餘り信頼出來ぬ値にて遊離基活性化エネルギーと正確に比較出來ない事は残念である。

勿論、不正確の一つの原因として高級炭化水素の場合には同時に起つてゐる種々異なる反応を取扱つてゐる點にある。Marek 及 Neuhaus<sup>120)</sup> はエタン、プロパン、ブタンに關して

これら個々の反応 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  を分裂分離する反応) の反応速度を求めた. Marek 一派の測定値より集めたのに第十二表の如くである.

第十二表 炭化水素の個々の反応の速度恒数 (Marek 及 Neuhaus)

物 質	温 度	k		
		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$
	$^{\circ}\text{C}$	$\text{sec}^{-1}$	$\text{sec}^{-1}$	$\text{sec}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6$ .....	575	0.00019		
	600	0.00066		
	625	0.00205		
	650	0.00650		
	675	0.01850		
$\text{C}_3\text{H}_8$ .....	550	0.00026	0.00019	
	575	0.00100	0.00076	
	600	0.00360	0.00274	
	625	0.01175	0.00895	
	650	0.03725	0.02830	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .....	675	0.11000	0.08360	
	525	0.000096	0.00029	0.000207
	550	0.00040	0.00121	0.000863
	575	0.00157	0.00475	0.00338
	600	0.00552	0.01671	0.01190
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ .....	625	0.01540	0.05330	0.04050
	650	0.04610	0.18000	0.13900
	550	0.00132	0.000735	
	575	0.00454	0.00252	
	600	0.01368	0.00759	
	625	0.03750	0.02083	
	650	0.10400	0.05880	

第十二表のデータから個々の分裂反応の活性化エネルギーを計算するに 第十三表の如くである.

第十三表 炭化水素の個々の分裂反応の活性化エネルギー

物 質	E		
	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$
	kg-cal	kg-cal	kg-cal
$\text{C}_2\text{H}_6$ .....	73.2		
$\text{C}_3\text{H}_8$ .....	74.2	75.4	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .....	70.2	75.4	76.6
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ .....	65.7	65.7	

こゝに見られる正ブタンとイソブタンの活性化エネルギーの差が真であるかどうかは疑はしい事は既に指摘した. しかし正ペンタンとイソペンタンに対する Frey 及 Hepp の結果も同様な傾向を示す事は注意すべきである. イソブタンを除けば他の炭化水素が總て實驗誤差以

内にて等しい活性化エネルギーを有する事は注目すべき事である。水素を分離するには二個の C—H 結合の分裂と一個の C—C 結合の C=C 結合への變換とを要す。一方メタンを分離するには、一個の C—H 結合と一個の C—C 結合との分裂と一個の C—C 結合の C=C 結合への變換を要す。C—H 結合と C—C 結合との結合力の差を考へれば活性化エネルギーにかなりの差のある事が期待されてよい。全炭化水素に就いてこれらの活性化エネルギーを更に正確に求める事が必要であり、その結果は興味あるものと思はれる。

Pease 及 Morton<sup>(40)</sup> は總てのパラヒンに對して  $E/\log A$  の比は略等しく約 4500 である事を指摘した。しかしながらこれは  $E$  と  $A$  との誤差が互に相殺してゐると反應速度の變化が少ない事を示すのみであるかどうかは疑はしい。

總括的にパラヒンの分解に就いて論じた論文も多い。例へば Burk<sup>(24)</sup> は總ての炭化水素に適する反應速度の一般式を導いた。即ち一次反應に對する Polanyi-Wigner 式より出發して  $n$  個の炭素を含む炭化水素の分解速度式として

$$k = (n-2) \nu e^{-E/RT}$$

を得た。茲に  $\nu$  は C—C 結合の振動數にて總ての炭化水素に對して一定と假定し、 $E$  も亦一定と假定した。この方法で計算した比速度は實驗値とかなりよく一致する。しかしながら炭素數増加につれて反應速度の僅かづゝ増加する如き式であれば實驗結果と一致せしめ得るものである。多分この炭素數増加による速度増加の主なる原因は結合力の減少、従つて活性化エネルギーの減少にあると思ふ。(他の種の一連の化合物に關するかゝる影響に就いては Steacie 及 Katz<sup>(95)</sup> の論文がある)。

Kassel<sup>(87)</sup> は炭化水素分解の機構として 1,2 及び 1,1 脱水素よりも 1,4 脱水素を假定すれば、遊離説により豫期される總ての生成物が充分説明される事を指摘した。

尙、パラヒン分解反應に對する綜説としては Schmidt<sup>(181)</sup>, Frey<sup>(57)</sup>, Egloff 及 Wilson<sup>(48)</sup> 及び Egloff<sup>(40)</sup> 等の論文があるが、これらは反應の過程の動力學的問題よりも主として反應生成物に注意を向けてゐる。最近メタン熱分解反應に關して多羅間氏<sup>(281)</sup>の綜説がある。パラヒンに關する熱力學的及び熱化學的データは Rossini<sup>(122a)</sup>, Thomas, Egloff 及 Morrell<sup>(218a)</sup> 川北公夫氏<sup>(231a)</sup>等の綜説がある。

(以下 次 輯)